# (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (ECT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 7. März 2002 (07.03.2002)

**PCT** 

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/17715 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A01N 43/36, 43/38, 43/84 // (A01N 43/36, 61:00) (A01N 43/38, 61:00) (A01N 43/84, 61:00)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09606
- (22) Internationales Anmeldedatum:

21. August 2001 (21.08.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

100 42 736.7 31. August 2000 (31.08.2000)

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Reiner [DE/DE]; Nelly-Sachs-Str. 23, 40789 Monheim (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüscherhof 15, 42799 Leichlingen (DE).

- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



A

(54) Title: ACTIVE INGREDIENT COMBINATIONS COMPRISING INSECTICIDAL AND ACARICIDAL PROPERTIES

(54) Bezeichnung: WIRKSTOFFKOMBINATIONEN MIT INSEKTIZIDEN UND AKARIZIDEN EIGENSCHAFTEN

(57) Abstract: The invention relates to novel active ingredient combinations made from specific cyclic ketoenoles and the active ingredients cited in the description (1 - 43) exhibit very good insecticidal and acaricidal properties.

(57) Zusammenfassung: Die Wirkstoffkombinationen aus bestimmten cyclischen Ketoenolen und den in der Beschreibung aufgeführten Wirkstoffe (1 bis 43) besitzen sehr gute insektizide und akarizide Eigenschaften.

- 1 -

6,

#### Wirkstoffkombinationen mit insektiziden und akariziden Eigenschaften

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Wirkstoffkombinationen, die aus bekannten cyclischen Ketoenole einerseits und weiteren bekannten insektiziden Wirkstoffen andererseits bestehen und sehr gut zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen wie Insekten und unerwünschten Akariden geeignet sind.

Es ist bereits bekannt, dass bestimmte cyclische Ketoenole herbizide, insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen. Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Bekannt mit herbizider, insektizider oder akarizider Wirkung sind unsubstituierte, bicyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-355 599 und EP-A-415 211) sowie substituierte monocyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-377 893 und EP-A-442 077).

Weiterhin bekannt sind polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-442 073) sowie 1H-Arylpyrrolidin-dion-Derivate (EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885, WO 94/01 997, WO 95/26 954, WO 95/20 572, EP-A-0 668 267, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 97/ 43 275, WO 98/05 638, WO 98/06 721, WO 98/25 928, WO 99/16 748, WO 99/24 437, WO 99/43 649, WO 99/48 869 und WO 99/55 673).

25

30

5

10

15

20

Weiterhin ist schon bekannt, dass zahlreiche Phosphorsäureester, Carbamate, Heterocyclen, Organozinn-Verbindungen, Benzoylharnstoffe und Pyrethroide insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen (vgl. US 2,758,115, US 3,309,266, EP-A-004 334, GB-A-1 181 657, WO 93/22 297, WO 93/10 083, DE-A 2 641 343, EP-A-347 488, EP-A-210 487, US-A 3,264,177 und EP-A-234 045). Allerdings ist die Wirkung dieser Stoffe nicht immer befriedigend.

Es wurde nun gefunden, dass Verbindungen der Formel (I)

5 in welcher

15

- X für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Cyano steht,
- W, Y und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy,
  Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Cyano stehen,
  - A für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxyalkyl, gesättigtes, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht, in welchem gegebenenfalls mindestens ein Ringatom durch ein Heteroatom ersetzt ist,
  - B für Wasserstoff oder Alkyl steht,
- A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,
  - D für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, gesättigtes Cycloalkyl steht, in welchem gegebenenfalls eines oder mehrere Ringglieder durch Heteroatome ersetzt sind,

A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden, im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

5 G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

steht,

10 worin

15

20

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, das durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,

25 R<sup>2</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

R<sup>3</sup> für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen und

10 R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen gegebenenfalls substituierten Ring stehen und

#### A) (Thio)Phosphaten, bevorzugt

#### 20 1. Azinphos-methyl

bekannt aus US 2,758,115

und/oder

2. Chlorpyrifos

$$\begin{array}{c|c} H_5C_2O & \begin{array}{c} S \\ \end{array} & O \\ H_5C_2O \end{array} & \begin{array}{c} CI \\ \end{array} & CI \end{array}$$

bekannt aus US 3,244,586

und/oder

5

3. Diazinon

$$H_3C$$

$$\begin{array}{c}
 & S \\
 & S \\
 & S \\
 & OC_2H_5
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & C \\
 & OC_2H_5
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & OC_2H_5
\end{array}$$

bekannt aus US 2,754,243

und/oder

10

4. Dimethoat

bekannt aus US 2,494,283

und/oder

15

5. Disulfoton

und/oder

-6-

6. Ethion

$$H_5C_2O$$
 $S$ 
 $S$ 
 $OC_2H_5$ 
 $OC_2H_$ 

und/oder

5

#### 7. Fenitrothion

und/oder

10

#### 8. Fenthion

und/oder

-7-

### 9. Isoxathion

bekannt aus DE-A-1 567 137

und/oder

5

#### 10. Malathion

bekannt aus US 2,578,562

und/oder

10

#### 11. Methidathion

bekannt aus DE-A- 1 645 982

und/oder

### 12. Oxydemeton-methyl

bekannt aus DE-A-947 368

und/oder

5

#### 13. Parathion

bekannt aus DE-A- 814 152

und/oder

10

15

### 14. Parathion-methyl

bekannt aus DE-A-814 142

und/oder

-9-

#### 15. Phenthoat

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\$$

bekannt aus GB-A-834 814

und/oder

5

#### 16. Phorat

$$H_5C_2S$$
 $S$ 
 $OC_2H_5$ 
 $OC_2H_5$ 
 $OC_2H_5$ 

bekannt aus US 2,586,655

und/oder

10

#### 17. Phosalon

bekannt aus DE-A-2 431 192

und/oder

- 10 -

# 18. Phosmet

bekannt aus US 2,767,194

und/oder

5

### 19. Phoxim

$$H_5C_2O$$
 $P$ 
 $OC_2H_5$ 

bekannt aus DE-A- 1 238 902

und/oder

# 10 20. Pirimiphos-methyl

$$H_3CO$$
 $OCH_3$ 
 $H_5C_2$ 
 $N$ 
 $CH_3$ 

bekannt aus DE-A- 1 445 949

und/oder

- 11 -

### 21. Profenophos

und/oder

und/oder

5

#### 22. Prothiophos

10

#### 23. Tebupirimphos

$$H_5C_2O$$
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

bekannt aus DE-A- 3 317 824

und/oder

- 12 -

### 24. Triazophos

bekannt aus DE-A-1 299 924

und/oder

5

### 25. Chlorfenvinphos

$$H_5C_2O$$
 $O$ 
 $O$ 
 $CI$ 
 $CI$ 
 $CI$ 

bekannt aus US-2,956,073

und/oder

10

### 26. Dichlorphos

bekannt aus GB-A-775 085

und/oder

. .15

- 13 -

# 27. Dicrotophos

und/oder

5

#### 28. Mevinphos

und/oder

10

# 29. Monocrotophos

bekannt aus DE-A-1 964 535

und/oder

#### 30. Phosphamidon

bekannt aus US 2,908,605

### 5 und/oder

#### 31. Acephat

bekannt aus DE-A-2014

10 027

15

20

und/oder

#### 32. Methamidophos

bekannt aus US-3,309,266

und/oder

#### 33. Trichlorfon

bekannt aus US-2,701,225

und/oder

### B) Carbamaten, bevorzugt

5 34. Carbaryl

bekannt US-2,903,478

und/oder

10 35. Fenoxycarb

und/oder

15 36. Formetanat

bekannt aus DE-A-1 169 194

und/oder

20

37. Formetanat Hydrochlorid

bekannt aus DE-A-1 169 194

und/oder

#### 38. Methiocarb

5

bekannt aus DE-A-1 162 352

und/oder

#### 39. Methomyl

10

und/oder

#### 40. Oxamyl

15

und/oder

- 17 -

#### 41. Pirimicarb (= Pirimor)

bekannt aus GB-A-1 181 657

und/oder

5

#### 42. Propoxur

bekannt aus DE-A-1 108 202

und/oder

10

20

#### 43. Thiodicarb

bekannt aus DE-A-2 530 439

sehr gute insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen.

Überraschenderweise ist die insektizide und akarizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination wesentlich höher als die Summe der Wirkungen der einzelnen Wirkstoffe. Es liegt ein nicht vorhersehbarer echter synergistischer Effekt vor und nicht nur eine Wirkungsergänzung. 10

25

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen enthalten neben mindestens einem Wirkstoff der Formel (I) mindestens einen Wirkstoff der Verbindungen 1 bis 43.

- Bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen enthaltend Verbindungen der Formel (I), in welcher die Reste die folgende Bedeutung haben:
  - W steht bevorzugt für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Chlor, Brom oder Fluor,
  - X steht bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, Fluor, Chlor oder Brom,
- Y und Z stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

  Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl,
  - A steht bevorzugt für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl,
- 20 B steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
  - A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen bevorzugt für gesättigtes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach oder zweifach durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Trifluormethyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiert ist,
  - D steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl,

A und D stehen gemeinsam bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Methyl substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Schwefel ersetzt ist.

5 G steht bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$R^{1}$$
 (b),  $R^{2}$  (c),  $SO_{2}$   $R^{3}$  (d),  $R^{5}$  (e),  $R^{5}$  (e),  $R^{6}$  (g) insbesondere für (a), (b), (c) oder (g)

in welchen

- 10 E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
  - L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
  - M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

15

R<sup>1</sup> steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl,

20

25

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Triflourmethyl oder Triflourmethoxy substituiertes Phenyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Chlor oder Methyl substituiertes Pyridyl oder Thienyl,

$\mathbb{R}^2$	steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substitu-
	iertes C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> -Alkyl, C <sub>2</sub> -C <sub>10</sub> -Alkenyl, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxy-C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -alkyl,

für gegebenenfalls durch Methyl oder Methoxy substituiertes C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Triflourmethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

10

5

R<sup>3</sup> steht bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl,

15

- steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Trifluormethoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,
- $R^5$  steht bevorzugt für  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder  $C_1$ - $C_4$ -Thioalkyl,
- 25  $R^6$  steht bevorzugt für  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_3$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy- $C_1$ - $C_4$ -alkyl,
  - R<sup>7</sup> steht bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl,

**WO** 02/17715

10

- 21 -

- R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> stehen zusammen bevorzugt für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
- 5 W steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Chlor, Brom oder Methoxy,
  - X steht besonders bevorzugt für Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl,
  - Y und Z stehen besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Trifluormethyl oder Methoxy,
- A steht besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
  - B steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt
  für gesättigtes C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl, Ethyl,
  Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy substituiert ist,
- D steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, Allyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
  - A und D stehen gemeinsam besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Methyl substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl,
- 30 G steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$R^1$$
 (b),  $R^2$  (c), oder  $R^7$  (g)

in welchen

15

5 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

- R<sup>1</sup> steht besonders bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Ethoxymethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
- für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Chlor oder Methyl substituiertes Pyridyl oder Thienyl,

R<sup>2</sup> steht besonders bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl oder für Phenyl oder Benzyl,

- R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl oder zusammen für einen C<sub>5</sub>-Alkylenrest, in welchem die C<sub>3</sub>-Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist.
  - W steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl,
- 25 X steht ganz besonders bevorzugt für Chlor, Brom oder Methyl,
  - Y und Z stehen ganz besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chlor, Brom oder Methyl,

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für gesättigtes C6-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy substituiert ist.

5

- D steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff,
- G steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$R^1$$
 (b),  $R^2$  (c), oder  $R^7$  (g)

10

in welchen

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

15

 $R^1$ steht ganz besonders bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Ethylmethylthio, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder

20

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Chlor oder Methyl substituiertes Pyridyl oder Thienyl,

25

steht ganz besonders bevorzugt für C1-C8-Alkyl, C2-C4-Alkenyl, Methoxy- $R^2$ ethyl, Ethoxyethyl, Phenyl oder Benzyl,

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl oder zusammen für einen C<sub>5</sub>-Alkylenreste, in welchen die C<sub>3</sub>-Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist.

Insbesondere bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen enthaltend Verbindungen der Formel (I)

Beispiel- Nr.	W	X	Y	Z	R	G	Fp.°C
I-1	H	Br	5-CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	CO-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	122
I-2	H	Br	5-CH <sub>3</sub>	Н	OCH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	140 - 142
I-3	Н	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	Н	> 220
I-4	Н	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	128
I-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Br	Н	OCH <sub>3</sub>	H	> 220
I-6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-C1	Н	OCH <sub>3</sub>	H	219
I-7	H	Br	4-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CO-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	217
I-8	Н	CH <sub>3</sub>	4-Cl	5-CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	162
I-9	H	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	co-N_0	Öl
I-10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	>220
I-11	H	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	Н	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-N_O	Öl
I-12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Br	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	212 - 214
I-13	H	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	СО-п-Рг	134
I-14	H	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-i-Pr	108
I-15	H	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-c-Pr	163

und mindestens einen Wirkstoff der Verbindungen 1 bis 43.

Die Wirkstoffkombinationen können darüber hinaus auch weitere fungizid, akarizid oder insektizid wirksame Zumischkomponenten enthalten.

5

Wenn die Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in bestimmten Gewichtsverhältnissen vorhanden sind, zeigt sich der synergistische Effekt besonders deutlich. Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen in einem relativ großen Bereich variiert werden. Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Kombinationen Wirkstoffe der Formel (I) und den Mischpartner in den in der nachfolgenden Tabelle angegeben bevorzugten und besonders bevorzugten Mischungsverhältnissen:

\* die Mischungsverhältnisse basieren auf Gewichtsverhältnissen. Das Verhältnis ist zu verstehen als Wirkstoff der Formel (I):Mischpartner

•	~
	•
1	

Mischpartner	bevorzugtes Mischungs- verhältnis	besonders bevor- zugtes Mischungs- verhältnis	
1. Azinphosmethyl	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5	
2. Chlorpyrifos	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5	
3. Diazinon	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5	
4. Dimethoat	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5	
5. Disulfoton	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5	
6. Ethion	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5	
7. Fenitrothion	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5	
8. Fenthion	· 20:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5	
9. Isoxathion	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5	
10. Malathion	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5	
11. Methidathion	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5	

WO 02/17715

Mischpartner	bevorzugtes Mischungs- verhältnis	besonders bevor- zugtes Mischungs- verhältnis
12. Oxydemeton-methyl	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
13. Parathion	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
14. Parathion-methyl	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
15. Phenthoat	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
16. Phorat	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
17. Phosalon	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
18. Phosmet	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
19. Phoxim	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
20. Pirimiphos-methyl	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
21. Profenophos	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
22. Prothiophos	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
23. Tebupyrimphos	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
24. Triazophos	5:1 bis 1:20	1:1 bis 1:10
25. Chlorfenvinphos	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
26. Dichlorphos	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
27. Dicrotophos	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
28. Mevinphos	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
29. Monocrotophos	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
30. Phosphamidon	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
31. Acephat	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
32. Methamidophos	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
33. Trichlorfon	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
34. Carbaryl	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
35. Fenoxycarb	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
36. Formetanat	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
37. Formetanat Hydrochlorid	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
38. Methiocarb	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
39. Methomyl	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5

PCT/EP01/09606

Mischpartner	bevorzugtes Mischungs- verhältnis	besonders bevor- zugtes Mischungs- verhältnis
40. Oxamyl	5:1 bis 1:100	1:1 bis 1:20
41. Pirimicarb	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
41. Propoxur	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
43. Thiodicarb	5:1 bis 1:20	1:1 bis 1:10

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, der Tiergesundheit in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp...

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

15 Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica.

20 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp..

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp..

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci,

25 Thrips palmi, Frankliniella accidentalis.

5

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

- Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae.
- Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.
- Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp..

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp..

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp..

Die Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoffimprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

25

5

10

15

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

10

15

20

5

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

25

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

- 31 -

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

5

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

10

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenyl-

15

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

harnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

20

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

25

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

5

10

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffkombinationen durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp.. Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp.,

spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp.,

Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp..

Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp..

5

10

15

20

25

30

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodorus spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feedthrough-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitonal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen

- 34 -

Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffkombinationen als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

5

15

20

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

25 Termiten wie

Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

15

10

Die Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

25

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

10

15

20

25

30

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α-Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische

Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und daß das Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

5

10

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

15

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

25

20

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

30

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

5 Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällem vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

10

15

25

30

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

20 Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organischchemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Zugleich können die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflußkrebse) zusammengefaßt werden, besondere Bedeutung zu.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-*n*-butylzinnlaurat, Tri-*n*-butylzinnchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnchlorid, Tri-*n*-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-*n*-butylzinnfluorid, Mangan-

Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthio-

ethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat,

cyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die

Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

30

5

10

15

20

25

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich

20

30

### vorzugsweise:

# Algizide wie

2-tert.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

# Fungizide wie

Benzo[b]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolylfluanid und Azole wie
Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

#### Molluskizide wie

15 Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;

oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyldistannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 und Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

WO 02/17715

5

10

15

20

25

30

PCT/EP01/09606

- 41 -

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wäßrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wäßriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

Die Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. Buthus occitanus.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Argas persicus, Argas reflexus, Bryobia ssp., Dermanyssus gallinae, Glyciphagus domesticus, Ornithodorus moubat,

10

25

30

Rhipicephalus sanguineus, Trombicula alfreddugesi, Neutrombicula autumnalis, Dermatophagoides pteronissimus, Dermatophagoides forinae.

Aus der Ordnung der Araneae z.B. Aviculariidae, Araneidae.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. Pseudoscorpiones chelifer, Pseudoscorpiones cheiridium, Opiliones phalangium.

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus, Polydesmus spp..

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus spp..

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. Ctenolepisma spp., Lepisma saccharina, Lepismodes inquilinus.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalies, Blattella germanica, Blattella asahinai, Leucophaea maderae, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta australasiae, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Supella longipalpa.

15 Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. Acheta domesticus.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Kalotermes spp., Reticulitermes spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. Lepinatus spp., Liposcelis spp.

Aus der Ordnung der Coleptera z.B. Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp.,

20 Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taeniorhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysozona pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp., Sarcophaga carnaria, Simulium spp.,

Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis.

5

10

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gelund Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäckchen und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

- 15 Erfindungsgemäß können alle Planzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden er-20 halten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft, 25 Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, auch Erntegut beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhiozome, Ableger und Samen.
- Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirk-30 stoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder

WO 02/17715 PCT/EP01/09606

- 44 -

Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

20

10

15

20

25

30

den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus Bacillus Thuringiensis (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (BaumWO 02/17715 PCT/EP01/09606

- 46 -

wolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Mischungen.

Die gute insektizide und akarizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor. Während die einzelnen Wirkstoffe in der Wirkung Schwächen aufweisen, zeigen die Kombinationen eine Wirkung, die über eine einfache Wirkungssummierung hinausgeht.

Ein synergistischer Effekt liegt bei Insektiziden und Akariziden immer dann vor, wenn die Wirkung der Wirkstoffkombinationen größer ist als die Summe der Wirkungen der einzeln applizierten Wirkstoffe.

Die zu erwartende Wirkung für eine gegebene Kombination zweier Wirkstoffe kann nach S.R. Colby, Weeds 15 (1967), 20-22) wie folgt berechnet werden:

30

5

10

15

20

X den Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes A in einer Aufwandmenge von m g/ha oder in einer Konzentration von m ppm bedeutet,

5

Y den Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes B in einer Aufwandmenge von  $\underline{n}$  g/ha oder in einer Konzentration von  $\underline{n}$  ppm bedeutet und

10

E den Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Wirkstoffe A und B in Aufwandmengen von <u>m</u> und <u>n</u> g/ha oder in einer Konzentration von <u>m</u> und <u>n</u> ppm bedeutet,

dann ist

15

20

$$E=X+Y-\frac{X\cdot Y}{100}$$

Ist der tatsächliche insektizide Abtötungsgrad größer als berechnet, so ist die Kombination in ihrer Abtötung überadditiv, d.h. es liegt ein synergistischer Effekt vor. In diesem Fall muß der tatsächlich beobachtete Abtötungsgrad größer sein als der aus der oben angeführten Formel errechnete Wert für den erwarteten Abtötungsgrad (E).

WO 02/17715 PCT/EP01/09606

- 48 -

# Anwendungsbeispiele

# Beispiel A

### 5 Aphis gossypii-Test

Lösungsmittel:

3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

Baumwollblätter (Gossypium hirsutum), die stark von der Baumwollblattlaus (Aphis Gossypii) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden. Die ermittelten Abtötungswerte verrechnet man nach der Colby-Formel.

Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Wirkstoffkombination gemäß vorliegender Anmeldung eine synergistisch verstärkte Wirksamkeit im Vergleich zu den einzeln angewendeten Wirkstoffen:

15

WO 02/17715 PCT/EP01/09606

# Tabelle A

pflanzenschädigende Insekten

# Aphis gossypii-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration	Abtötungsgrad in % nach 6d
	in ppm	nach 64
Bsp. I-10	1,6	0
bekannt aus WO 97/36868		
Pirimicarb	1,6	5
Bsp. I-10 + Pirimicarb (1:1)	1,6 + 1,6	gef.* ber.** 60 5

<sup>\*</sup> gef. = gefundene Wirkung

<sup>\*\*</sup> ber. = nach der Colby-Formel berechnete Wirkung

## Beispiel B

### Myzus-Test

5 Lösungsmittel:

3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

Kohlblätter (Brassica oleracea), die stark von der Pfirsichblattlaus (Myzus persicae) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

15

10

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Tiere abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Tiere abgetötet wurden. Die ermittelten Abtötungswerte verrechnet man nach der Colby-Formel.

Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Wirkstoffkombination gemäß vorliegender Anmeldung eine synergistisch verstärkte Wirksamkeit im Vergleich zu den einzeln angewendeten Wirkstoffen:

# Tabelle B

pflanzenschädigende Insekten

# Myzus-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration	Abtötungsgrad in %
	in ppm	nach 6 <sup>d</sup>
Bsp. I-10	1,6	25
bekannt aus WO 97/36868		
Oxydemeton-methyl	1,6	0
Bsp. I-10+	1,6 + 1,6	gef.* ber.** 99 25
Oxydemeton-methyl (1:1)		99 25

<sup>\*</sup> gef. = gefundene Wirkung

<sup>\*\*</sup> ber. = nach der Colby-Formel berechnete Wirkung

### Beispiel C

# Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten - Behandlung transgener Pflanzen

5 Testinsekt: Diabrotica balteata - Larven im Boden

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Die Wirkstoffzubereitung wird auf den Boden gegossen. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in 0,25 l Töpfe und läßt diese bei 20°C stehen.

20

25

Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner der Sorte YIELD GUARD (Warenzeichen von Monsanto Comp., USA) gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der aufgelaufenen Maispflanzen bestimmt (1 Pflanze = 20 % Wirkung).

- 53 -

# Beispiel D

# Heliothis virescens - Test - Behandlung transgener Pflanzen

5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Sojatriebe (Glycine max) der Sorte Roundup Ready (Warenzeichen der Monsanto Comp. USA) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospenraupe Heliothis virescens besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung der Insekten bestimmt.

10

# Patentansprüche

Mittel, enthaltend Mischungen aus Verbindungen der Formel (I) 1.

5

in welcher

für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder X Cyano steht,

10

W. Y und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Cyano stehen,

15

für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Α Alkyl, Alkoxyalkyl, gesättigtes, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht, in welchem gegebenenfalls mindestens ein Ringatom durch ein Heteroatom ersetzt ist,

20

В für Wasserstoff oder Alkyl steht,

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

25

für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der D Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, gesättigtes Cycloalkyl steht, in welchem gegebenenfalls eines oder mehrere Ringglieder durch Heteroatome ersetzt sind,

- A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden, im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten
  Cyclus stehen,
  - G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

10

O

R<sup>1</sup> (b),

M

R<sup>2</sup> (c),

SO<sub>2</sub> R<sup>3</sup> (d),

R<sup>5</sup> (e),

E (f) oder

N

R<sup>7</sup> (g),

worin

M

15

5

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

für Sauerstoff oder Schwefel steht,

- 20
- R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, das durch mindestens ein Heteroatom unterbro-

chen sein kann, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl,

Dimethoat

Disulfoton

		Phenylalkyl, steht,	Hetaryl,	Phenoxyalkyl	oder	Hetaryloxyalkyl
5	R <sup>2</sup>	Alkenyl, Alke	oxyalkyl,	Polyalkoxyalky	oder	estituiertes Alkyl, für jeweils gege- der Benzyl steht,
10	R <sup>3</sup>	• •		h Halogen subst		es Alkyl oder ge-
15	R <sup>4</sup> und	Halogen sub- amino, Alkyl	stituiertes thio, Alke ls substitu	Alkyl, Alkoxy nylthio, Cycloal	, Alky lkylthio	ebenenfalls durch lamino, Dialkyl- o oder für jeweils l, Phenoxy oder
20	R <sup>6</sup> un	nenfalls durch nyl, Alkoxy, Phenyl, für g	h Halogen Alkoxya egebenenf	substituiertes Alkyl, für gegeballs substituiert	Alkyl, ( enenfa es Ben	f, jeweils gegebe- Cycloalkyl, Alke- lls substituiertes zyl oder gemein- ind, für einen ge-
		gebenenfalls	durch Sa		chwefe	d unterbrochenen
25		und mindeste	ns eine de	r nachfolgenden	Verbi	ndungen
	Azinp	hosmethyl				-
	Chlor	pyrifos				
	Diazir	ion				

	Ethion
	Fenitrothion
	Fenthion
	Isoxathion
5	Malathion
	Methidathion
	Oxydemeton-methyl
	Parathion
	Parathion-methyl
10	Phenthoat
	Phorat
	Phosalon
	Phosmet
	Phoxim
15	Pirimiphos-methyl
	Profenophos
	Prothiophos
	Tebupyrimphos
	Triazophos
20	Chlorfenvinphos
	Dichlorphos
	Dicrotophos
	Mevinphos
	Monocrotophos
25	Phosphamidon
	Acephat
	Methamidophos
	Trichlorfon
	Carbaryl
30	Fenoxycarb

Formetanat

Formetanat Hydrochlorid

Methiocarb

Methomyl

Oxamyl

5 Pirimicarb

Propoxur

Thiodicarb

- 2. Mittel gemäß Anspruch 1 enthaltend Verbindungen der Formel (I) in welcher
  - W für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Chlor, Brom oder Fluor steht,
- X für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, Fluor, Chlor oder Brom steht,
  - Y und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl stehen,
- A für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl steht,
  - B für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,
- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl stehen, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach oder zweifach durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Trifluormethyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiert ist,

20

25

- D für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl steht,
- A und D gemeinsam für jeweils gegebenenfalls durch Methyl substituiertes

  C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe

  durch Schwefel ersetzt ist,
  - G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
  - L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
  - M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Triflourmethyl oder Triflourmethoxy substituiertes Phenyl,

15

20

25

30

für jeweils gegebenenfalls durch Chlor oder Methyl substituiertes Pyridyl oder Thienyl steht,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl,

für gegebenenfalls durch Methyl oder Methoxy substituiertes C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Triflourmethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R<sup>3</sup> für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl steht,

R<sup>4</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Trifluormethoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

R<sup>5</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Thioalkyl steht,

R<sup>6</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl steht,

10

15

- R<sup>7</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl steht,
- R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> zusammen für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
- 3. Mittel gemäß Anspruch 1 enthaltend Verbindungen der Formel (I) in welcher
  - W für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Chlor, Brom oder Methoxy steht,
  - X für Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl steht,
  - Y und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Trifluormethyl oder Methoxy stehen,
    - A für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,
- 20 B für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,
  - A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C<sub>6</sub>Cycloalkyl stehen, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl,
    Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy substituiert ist,
  - D für Wasserstoff, für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, Allyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,
- A und D gemeinsam für gegebenenfalls durch Methyl substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl stehen,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

5

steht,

in welchen

10

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R<sup>1</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Ethylthiomethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

15

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

20

für jeweils gegebenenfalls durch Chlor oder Methyl substituiertes Pyridyl oder Thienyl steht,

- R<sup>2</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl oder für Phenyl oder Benzyl steht,
- 25 R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl oder zusammen für einen C<sub>5</sub>-Alkylenrest stehen, in welchem die C<sub>3</sub>-Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist.
  - 4. Mittel gemäß Anspruch 1 enthaltend Verbindungen der Formel (I) in welcher

- W für Wasserstoff oder Methyl steht,
- X für Chlor, Brom oder Methyl steht,
- Y und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chlor, Brom oder Methyl stehen,
  - A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C<sub>6</sub>Cycloalkyl stehen, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch
    Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch
    Methyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy substituiert ist,
    - D für Wasserstoff steht,
- 15 G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$\stackrel{O}{\nearrow}_{R^1}$$
 (b),  $\stackrel{O}{\nearrow}_{M^7}$  (c), oder  $\stackrel{O}{\nearrow}_{R^7}$  (g)

steht,

20

10

in welchen

- M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- 25 R<sup>1</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Ethylmethylthio, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl,

10

für jeweils gegebenenfalls durch Chlor oder Methyl substituiertes Pyridyl oder Thienyl steht,

R<sup>2</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Phenyl oder Benzyl steht,

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder zusammen für einen C<sub>5</sub>-Alkylenreste stehen, in welchen die C<sub>3</sub>-Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist.

5. Mittel gemäß Anspruch 1 entaltend Verbindungen der Formel (I)

$$R \xrightarrow{H} O X \xrightarrow{3} Y \xrightarrow{5} Z$$
 (I)

in welcher

15 W, X, Y, Z, R und G die in der Tabelle angegebenen Bedeutungen haben.

W	X	Y	Z	R	G
Н	Br	5-CH <sub>3</sub>	Н	OCH <sub>3</sub>	CO-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
H	Br	5-CH <sub>3</sub>	Н	OCH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	Н	осн <sub>3</sub>	Н
H	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	Н	осн <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
СН3	CH <sub>3</sub>	3-Br	Н	ОСН3	Н
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Cl	Н	OCH <sub>3</sub>	Н
Н	Br	4-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	осн <sub>3</sub>	CO-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
H	CH <sub>3</sub>	4-Cl	5-CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CO-N_O

CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	Н
H	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	Н	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-N_O
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Br	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
H	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-n-Pr
H	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-i-Pr
Н	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-c-Pr

- 6. Verwendung von Mischungen, wie in Anspruch 1, 2, 3, 4 und 5 definiert, zur Bekämpfung tierischer Schädlinge.
- Verfahren zur Bekämpfung tierischer Schädlinge, dadurch gekennzeichnet, dass man Mischungen, wie in Anspruch 1, 2, 3, 4 und 5 definiert, auf tierische Schädlinge und/oder deren Lebensraum einwirken lässt.
- 8. Verfahren zur Herstellung insektizider und akarizider Mittel, dadurch gekenn20 zeichnet, dass man Mischungen, wie in Anspruch 1, 2, 3, 4 und 5 definiert,
  mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I itional Application No PCT/EP 01/09606

A. CLASSI IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER A01N43/36 A01N43/38 A01N43/ (A01N43/38,61:00),(A01N43/84,61:0		0),
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classifi	cation and IPC	
	SEARCHED		
Minimum do IPC 7	ocumentation searched (classification system followed by classification $A01N$	tion symbols)	
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields se	parched
Electronic d	lata base consulted during the international search (name of data b	ase and, where practical, search terms used	)
WPI Da	ta, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Interna	1	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re-	elevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 492 125 A (AMERICAN CYANAMI 1 July 1992 (1992-07-01) the whole document	D CO)	
A	DE 198 18 732 A (BAYER AG) 28 October 1999 (1999-10-28) cited in the application the whole document		
P,A	WO 01 33966 A (BAYER AG) 17 May 2001 (2001-05-17) the whole document		
Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	în annex.
° Special ca	ategories of cited documents:	'T' later document published after the inte	rnational filing date
	ent defining the general state of the art which is not	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the	the application but
	dered to be of particular relevance document but published on or after the international	invention  "X" document of particular relevance; the o	lalmed invention
filing o	date ent which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the do	be considered to
which	is clied to establish the publication date of another on or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an in	claimed invention
"O" docum	nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	document is combined with one or mo ments, such combination being obvious	ore other such docu-
*P* docum	needs but the international filing date but than the priority date claimed	in the art.  *8* document member of the same patent	
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	arch report
2	21 November 2001	27/11/2001	
Name and	mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Bertrand, F	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

li :lonal Application No PCT/EP 01/09606

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0492125	A	01-07-1992	US	5187184 A	16-02-1993
	• • •		AT	157220 T	15-09-1997
			AU	645413 B2	13-01-1994
			AU	9005491 A	02-07-1992
			BR	9105582 A	01-09-1992
			DE	69127429 D1	02-10-1997
			DE	69127429 T2	02-01-1998
			DK	492125 T3	14-04-1998
			EG	19713 A	31-10-1995
			EP	0492125 A1	01-07-1992
			ES	2108024 T3	16-12-1997
			GR	3025303 T3	27-02-1998
			ΙL	100110 A	18-06-1996
			JP	3157887 B2	16-04-2001
			JP	4295403 A	20-10-1992
			KR	187947 B1	01-06-1999
			RU	2073438 C1	20-02-1997
			TR	25803 A	01-09-1993
			US	5591765 A	07-01-1997
			ZA	9110137 A	28-10-1992
DE 19818732	Α	28-10-1999	DE	19818732 A1	28-10-1999
			AU	3421599 A	16-11-1999
			BR	9910034 A	26-12-2000
			MO	9955673 A1	04-11-1999
			EP	1075465 A1	14-02-2001
WO 0133966	A	17-05-2001	DE	19953775 A1	10-05-2001
			AU	1276501 A	06-06-2001
			WO	0133966 A2	17-05-2001

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

tr lonales Aktenzeichen
PCT/EP 01/09606

A. KLASSIF IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A01N43/36 A01N43/38 A01N43/8 (A01N43/38,61:00),(A01N43/84,61:00		0),
Nach der Int	emationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	sifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 7	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol $A01N$	e)	
	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so		
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
WPI Da	ta, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal		
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Α	EP 0 492 125 A (AMERICAN CYANAMID 1. Juli 1992 (1992-07-01) das ganze Dokument	CO)	
A	DE 198 18 732 A (BAYER AG) 28. Oktober 1999 (1999-10-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument		- '
P,A	WO 01 33966 A (BAYER AG) 17. Mai 2001 (2001-05-17) das ganze Dokument 		
	l lere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentfamille	
* Besondere *A* Veröffe aber n *E* älteres Anmel *L* Veröffe	ntlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, ilchi als besonders bedeutsam anzusehen ist  Dokument, das jedoch erst am oder nach dern internationalen idedatum veröffentlicht worden ist ntlichung, die geelgnet ist, einen Prioritätsanspruch zwelfelhaft er-	'T' Spätere Veröffentlichung, die nech dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondem nu Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist "X' Veröffentlichung von besonderer Bede	t worden ist und mit der r zum Verständnis des der oder der ihr zugrundellegenden utung; die beanspruchte Erfindung chung nicht als neu oder auf
anderd soll od ausge 'O' Veröffe eine B 'P' Veröffe	entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	erfindertscher Tätigkeit beruhend betra  "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedet kann nicht als auf erfindertscher Tätigt werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann  "&" Veröffentlichung, die Mitglied derseiber	utung: die beanspruchte Erfindung keit beruhend betrachtet einer oder meherren anderen Verbindung gebracht wird und nahellegend ist
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	cherchenberichts
2	1. November 2001	27/11/2001	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Name und I	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteler	
	NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Bertrand, F	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

1. .tionales Aktenzeichen
PCT/EP 01/09606

Im Recherchenbericht	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
igerunites Patentookuntent	veronermonary		rateritianinie	valorierdictioning
EP 0492125 A	01-07-1992	US AT	5187184 A 157220 T	16-02-1993 15-09-1997
•		AU	645413 B2	13-01-1994
		AU	9005491 A	02-07-1992
		BR	9105582 A	01-09-1992
		DE	69127429 D1	02-10-1997
		DE	69127429 T2	02-01-1998
		DK	492125 T3	14-04-1998
		EG	19713 A	31-10-1995
		EP	0492125 A1	01-07-1992
		ES	2108024 T3	16-12-1997
		GR	3025303 T3	27-02-1998
		IL	100110 A	18-06-1996
		JP JP	3157887 B2 4295403 A	16-04-2001 20-10-1992
		KR	187947 B1	01-06-1999
		RU	2073438 C1	20-02-1997
		TR	25803 A	01-09-1993
		ÜŜ	5591765 A	07-01-1997
		ZA	9110137 A	28-10-1992
DE 19818732 A	28-10-1999	DE	19818732 A1	28-10-1999
		AU	3421599 A	16-11-1999
		BR	9910034 A	26-12-2000
		MO	9955673 A1	04-11-1999
		EP	1075465 A1	14-02-2001
WO 0133966 A	17-05-2001	DE	19953775 A1	10-05-2001
		ĀŪ	1276501 A	06-06-2001
		WO	0133966 A2	17-05-2001